

13.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 9 日
Date of Application:

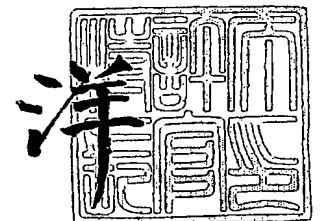
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 0 5 4 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 1 0 5 4 7]

出 願 人 東洋紡績株式会社
Applicant(s): ナガセケムテックス株式会社

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

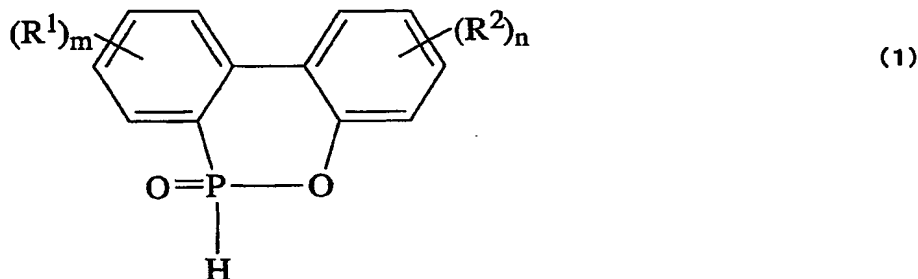
【書類名】 特許願
【整理番号】 CN03-0861
【提出日】 平成15年12月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/02
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
 【氏名】 佐藤 万起
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内
 【氏名】 安田 滋
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 つるが工場内
 【氏名】 行舞 祥一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内
 【氏名】 田中 眞知子
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内
 【氏名】 竹内 秀夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
 【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

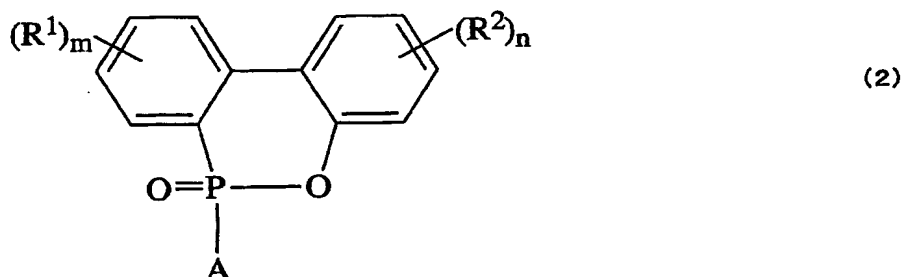
下記一般式 (1) または (2) で表される有機リン系化合物に対し、二価金属量として、 $1 \leq \text{二価金属量} \leq 250 \text{ ppm}$ の範囲の二価金属化合物を含有してなる有機リン系組成物から得られ、リン含量として 5000 ppm 以上を含有する熱可塑性樹脂であることを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は $0 \sim 4$ の整数を示し、 m または n が $2 \sim 4$ の整数の場合に R^1 及び R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい。)

【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は $0 \sim 4$ の整数を示し、 m または n が $2 \sim 4$ の整数の場合に R^1 及び R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい。また、 A は R^1 及び R^2 と同一又は異なる有機基を示す。)

【請求項 2】

有機リン系組成物が、嵩密度 $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状を呈するものである請求項 1 に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂である請求項 1 に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートおよびポリ乳酸から選ばれた一種以上の樹脂である請求項 1 に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

二価金属が亜鉛である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂

組成物。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂を得る際に用いる重合触媒がゲルマニウム化合物である請求項 1～5 のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

さらにヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐候性付与剤から選ばれた少なくとも 1 種を含有した請求項 1～6 に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載のリン系化合物を含有したマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を 0.5～90 重量%含有した熱可塑性樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】 マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物およびそれを用いた熱可塑性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明はリン含量を5000ppm以上含有した熱可塑性樹脂よりなり、この樹脂をマスターバッチとして同種または異種のポリマーにマスターバッチとして混合させ、リンのブリードアウトのない難燃性、抗菌性、透明性、着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物を得るものである。

【背景技術】

【0002】

一般的に、熱可塑性樹脂に難燃性を付与させる場合、通常の熱可塑性樹脂に難燃剤（化合物、モノマーなど）を添加する方法が行なわれている。しかし、その化学構造より、またはその添加量を高濃度にするによりブリードアウトする等の問題があった。また、高濃度のリンを含有した難燃性の熱可塑性樹脂を添加して難燃性を有し、かつ加工性の優れた熱可塑性樹脂はなかった（特許文献5参照）。

また、前記一般式（1）で表される、6-オキソー（6H）-ジベンゾー（c, e）（1, 2）-オキサホスホリンに代表される有機リン系化合物（以下、当該化合物をDOPともいう。）は、特許文献1などに記載の製造方法により記載されている。これらはポリエステルなどの熱可塑性樹脂と共重合させ、その重合時にリン含量を所定量となるように調整、できたポリマーの難燃性を持たせるものである。従って、リン含量を高くしていくと重合はできるが、熔融粘度調整などの困難性（特許文献2参照）により紡糸する場合等、紡糸条件の設定で困難となり（特許文献3、4参照）、また出来た糸の強力などの基本物性が得られない等の問題があった。

【特許文献1】 特公昭55-41610号公報

【特許文献2】 特開2000-319368号公報

【特許文献3】 特開2001-226820号公報

【特許文献4】 特開2002-129430号公報

【特許文献5】 特開2003-40897号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、DOPを有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成せず、しかも熱可塑性樹脂に高濃度量混合してマスターバッチ用熱可塑性樹脂として用いること、またはDOPから誘導された化合物を用いて高濃度のリンを含有する熱可塑性樹脂を作り、これをマスターバッチ用熱可塑性樹脂として用い、いずれのマスターバッチも同種又は異種の熱可塑性樹脂に容易に均一混合が可能となりブリードアウトがなく、難燃性、透明性、着色防止を可能とし色調の良好な熱可塑性樹脂を提供することを課題とするものである。

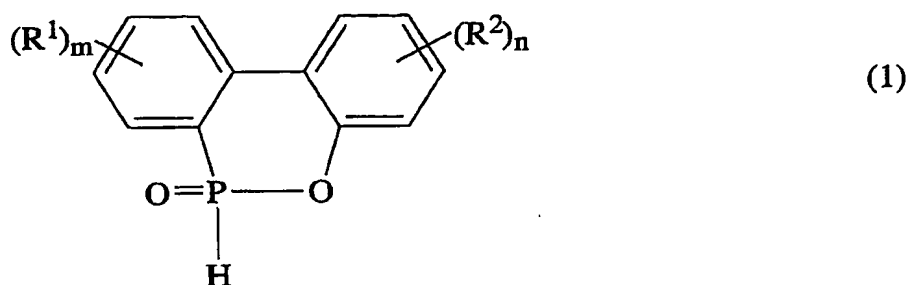
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記的手段により前記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、（1）下記一般式（1）または（2）で表される有機リン系化合物に対し、二価金属量として、 $1 \leq \text{二価金属量} \leq 250 \text{ ppm}$ の範囲の二価金属化合物を含有してなる有機リン系組成物から得られ、リン含量として5000ppm以上を含有する熱可塑性樹脂であることを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0005】

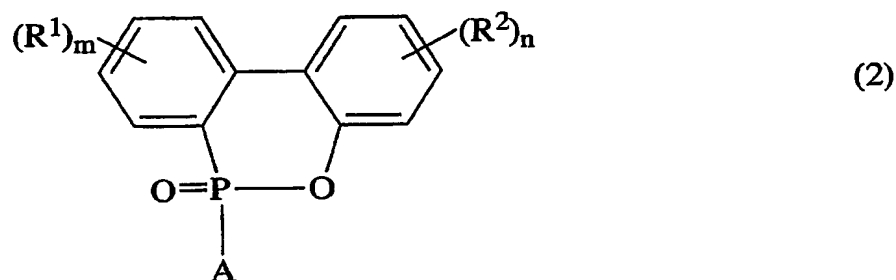
【化 3】



(式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は 0～4 の整数を示し、 m または n が 2～4 の整数の場合に R^1 及び R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい。)

【0006】

【化 4】



(式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は 0～4 の整数を示し、 m または n が 2～4 の整数の場合に R^1 及び R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい。また、 A は R^1 及び R^2 と同一又は異なる有機基を示す。)

【0007】

(2) 有機リン系組成物が、嵩密度 $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状を呈するものである前記 (1) に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。(3) 熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂である前記 (1) に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。(4) 熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートおよびポリ乳酸から選ばれた一種以上の樹脂である前記 (1) に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。(5) 二価金属が亜鉛である前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。(6) 熱可塑性樹脂を得る際に用いる重合触媒がゲルマニウム化合物である前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。(7) さらにヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐候性付与剤から選ばれた少なくとも 1 種を含有した前記 (1) ～ (6) に記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。(8) 前記 (1) ～ (7) のいずれかに記載のリン系化合物を含有したマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を 0.5～90 重量%含有した熱可塑性樹脂組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、高濃度のリン含有量を有し、それをマスターバッチとして種々の熱可塑性樹脂に用いることができ、ブリードアウトがなく、さらに得られた組成物は難燃性はもちろんのこと、抗菌性、透明性、着色性に優れた組成物を得ることができるので、産業界に寄与すること大である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

次に本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明で用いられる有機リン系化合物としては前記一般式(1)または一般式(2)で表されるが、一般式(2)で示される有機リン系化合物は、一般式(1)で表される有機リン系化合物(DOP)から誘導して得ることができる。

なお、前記一般式(1)または(2)中の R^1 、 R^2 の有機基としては、たとえば、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～4程度のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、シクロアルキル基等の炭化水素基、当該アルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基に対応するアルコキシル基、アリールオキシ基等、カルボキシル基またはそのエステル基等の各種のものを例示でき、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等を例示できる。

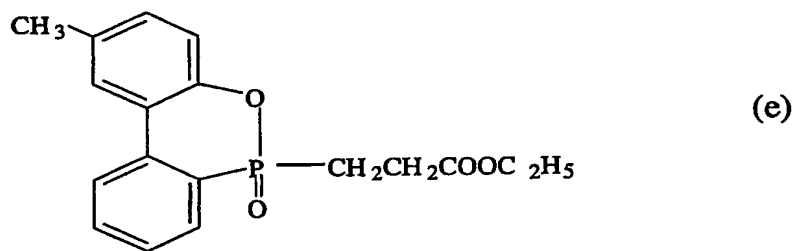
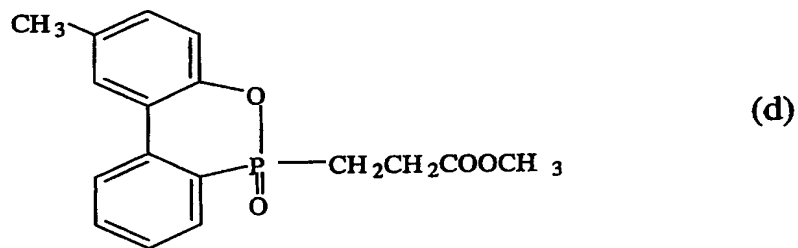
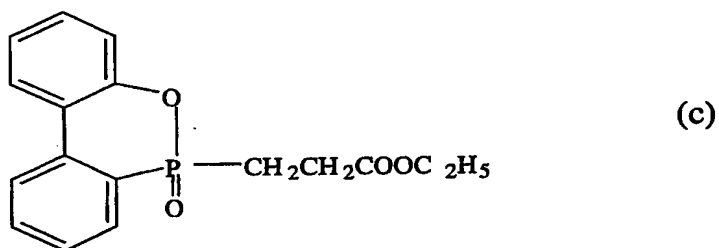
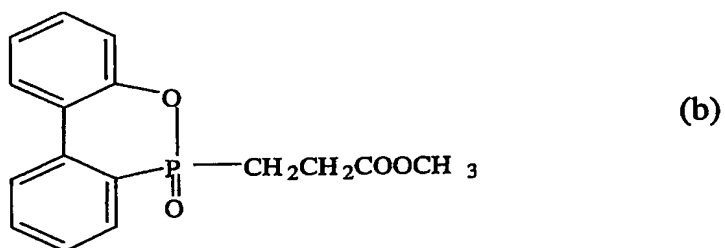
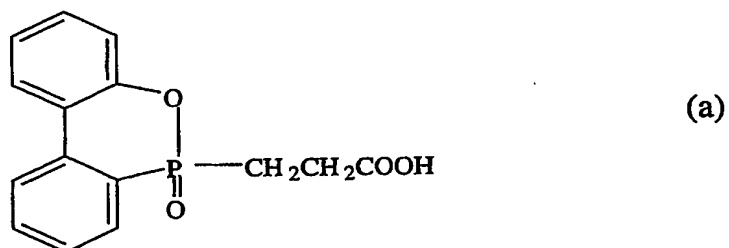
【0010】

DOPから一般式(2)で表される有機リン系化合物への誘導は、たとえば、DOPを、 α 、 β -不飽和カルボン酸系化合物にマイケル付加反応させる方法、アルデヒド化合物、カルボニル化合物等に付加させる方法、オキシラン化合物に付加する方法、DOPとフリーデル・クラフツ反応しうるフェノール系化合物等の芳香族系化合物を反応させる方法、DOPと脱水縮合しうる水酸基等を有する化合物を反応させる方法により合成できる。

なお、一般式(2)において有機基(A)は、特に制限されず、また有機基(A)は誘導体に直接導入されるものに限られない。有機基(A)が官能基を有する場合には、DOPに官能基を有する有機基(A)を導入する際にまたは導入した後に、当該官能基にさらに有機化合物等を反応させたものを含む。かかる有機基(A)を有する一般式(2)で示される有機リン系化合物としては、具体的には、下記化学式(a)～(z)、(α)～(δ)で表されるものを例示できる。

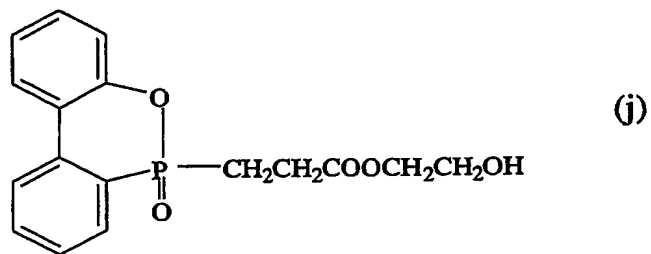
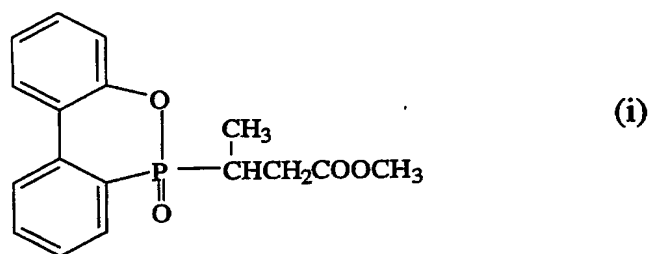
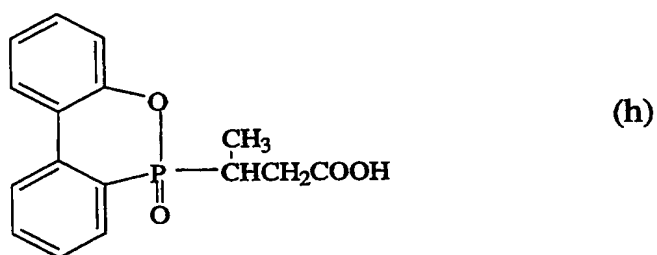
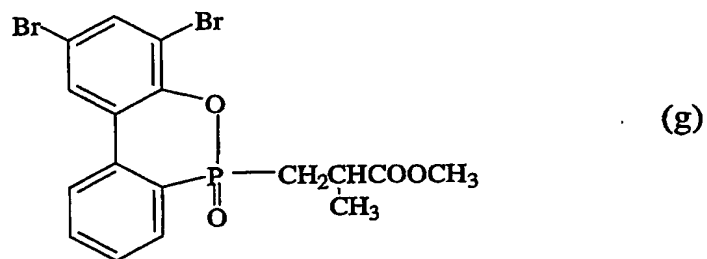
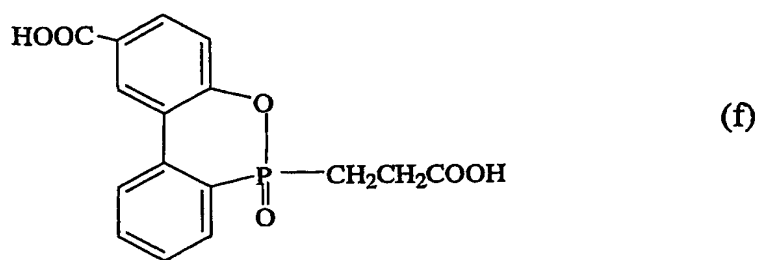
【0011】

【化 5】



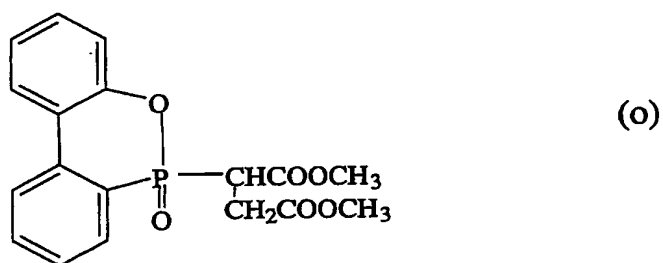
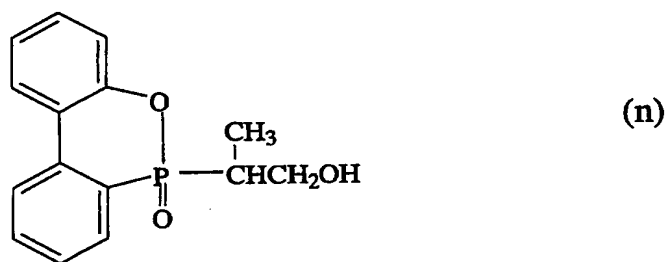
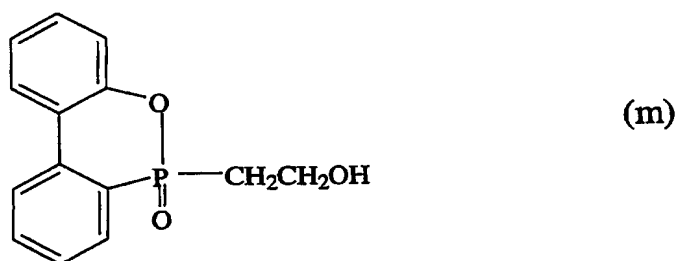
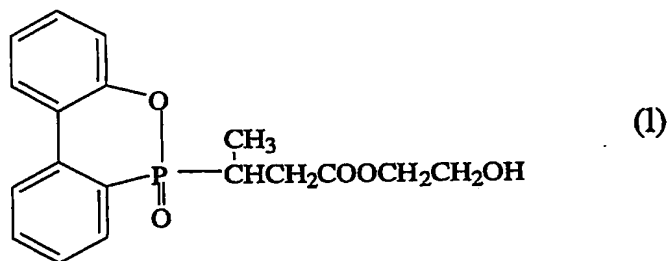
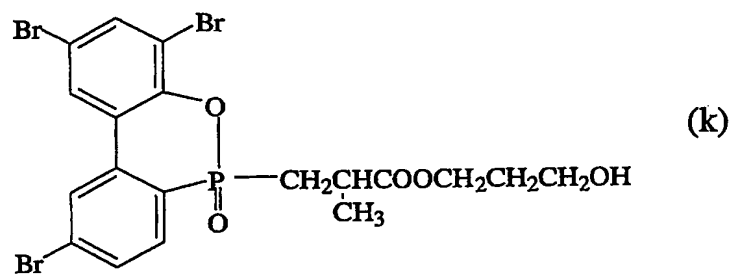
【0012】

【化 6】



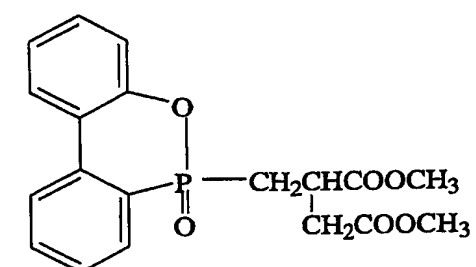
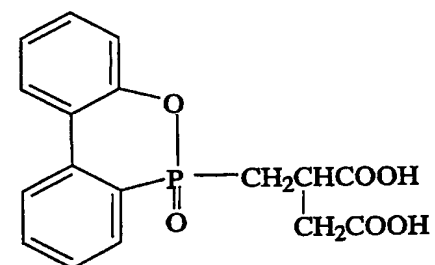
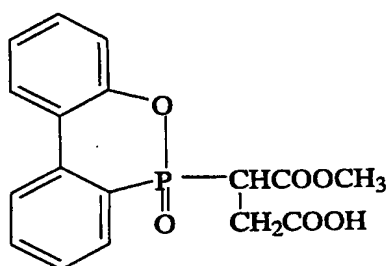
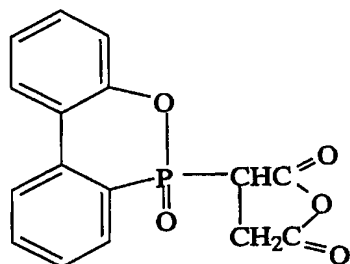
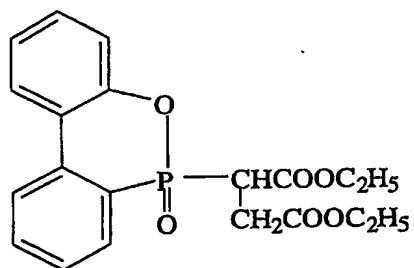
【0013】

【化 7】



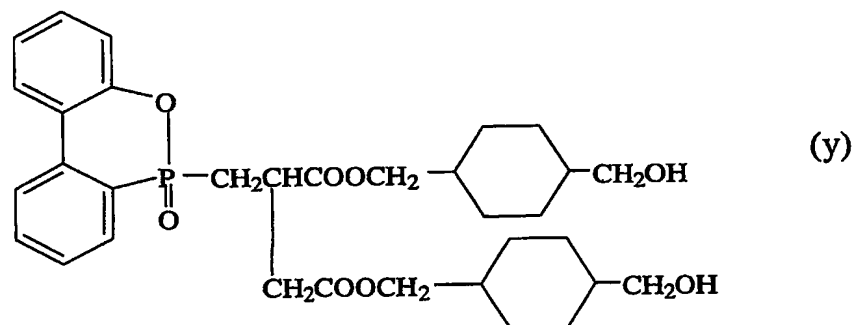
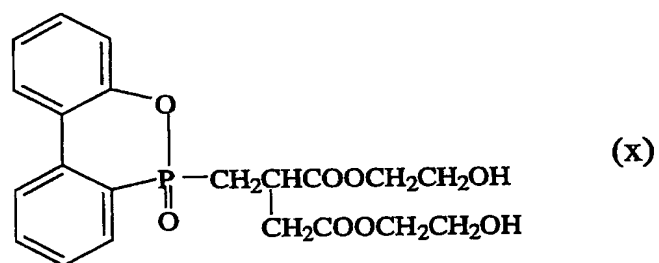
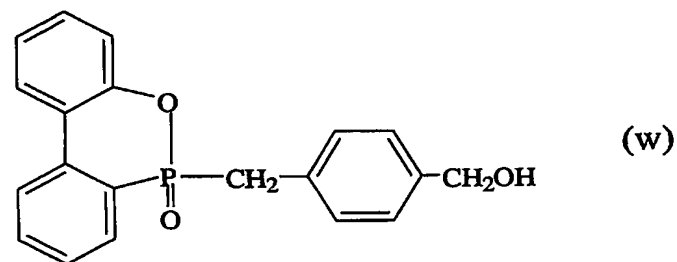
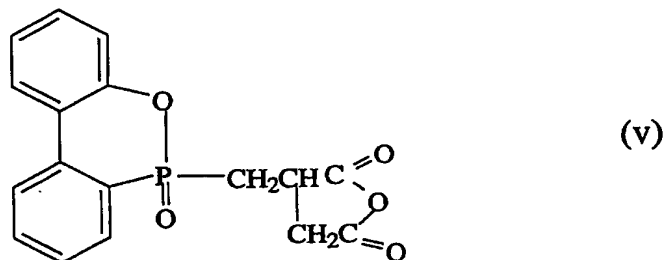
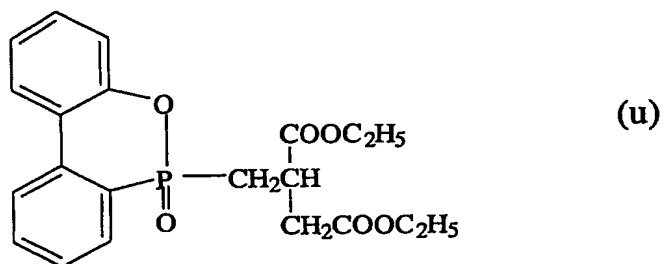
【0014】

【化 8】



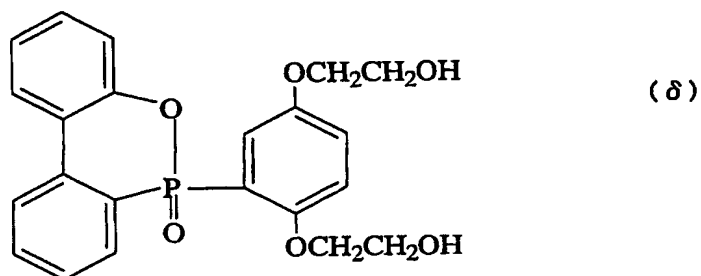
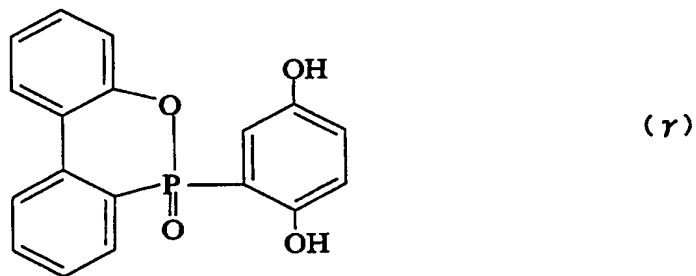
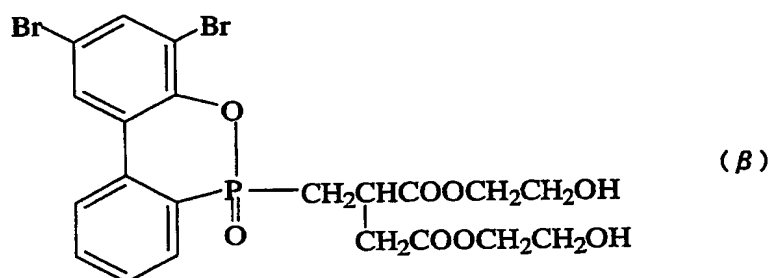
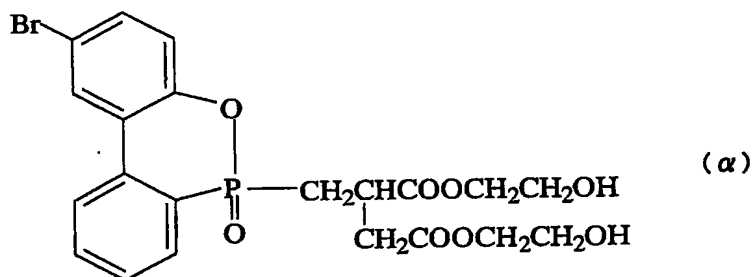
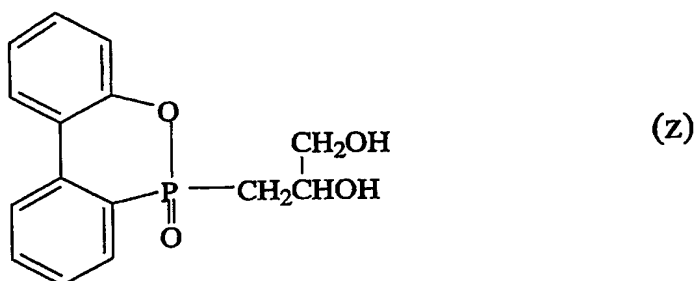
【0015】

【化 9】



【0016】

【化10】



【0017】

本発明における有機リン系組成物は前記有機リン系化合物に対し、二価金属量として、 $1 \leq \text{二価金属量} \leq 250 \text{ ppm}$ の範囲の二価金属化合物を含有してなるものであり、二価金属化合物の量を調整することにより、例えばポリエステルの色調を良好に維持することができる。すなわち、二価金属化合物が 1 ppm 以上存在する場合に、触媒であるアンチ

モン化合物よりも還元性の高い二価金属化合物が優先的に還元され、アンチモン化合物の還元物による黒ずみが抑制される。一方、二価金属量が多くなると、有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成して不溶解物を生成し易く、たとえばポリエステルを成形する際の異物の原因となり操作性を悪くする傾向があるため、有機リン系化合物に対する二価金属量は1 ppm以上250 ppm以下、さらには1 ppm以上150 ppm以下とするのが好ましい。より好ましくは5 ppm以上100 ppm以下である。

なお本発明の一般式(1)で表される有機リン系化合物(DOP)を主成分とする有機リン系組成物は、DOPに対し二価金属化合物が前記所定量含まれているものであれば、その調製法は特に制限されず、DOPを製造した結果、DOPの不純物として前記所定量の二価金属化合物を含むものであっても、DOPに二価金属化合物が前記所定量になるように別途二価金属化合物を配合することにより調製したものであってもよい。

【0018】

前記二価金属化合物としては、各種の亜鉛化合物、マンガン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物、銅化合物、鉄化合物、コバルト化合物などがあげられる。その中でも、特に亜鉛化合物が好ましい。

亜鉛含有量を上記所定範囲に調整するのは、DOPの合成後に触媒残渣を完全に除去精製するよりも容易であり、DOP合成後の精製工程を簡略化するうえでも有利である。

【0019】

前記有機リン系組成物は、嵩密度が $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状であることが好ましい。有機リン系組成物を微粉末状にすることによって、リン含有量を高濃度にすることができ、得られるマスターバッチ用熱可塑性樹脂、またはマスターバッチ用熱可塑性樹脂を混合した熱可塑性樹脂の透明性、着色性を改善することができる。嵩密度は、取扱いが容易であり、計量精度の高い $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $1.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、さらに望ましくは $1.82 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であれば、樹脂への混合性も良好であり、生産性に優れる。なお、有機リン系組成物を微粉末状にする手段としては、粉碎などの任意の方法で行うことができる。

【0020】

次に、前記有機リン系組成物をリン含量として熱可塑性樹脂に5000~60000 ppm、好ましくは10000~50000 ppmになるように混合、または、前記熱可塑性樹脂と共重合してリン含量として5000~60000 ppm、好ましくは10000~50000 ppmになるようにすることによって本発明マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。前記リン含量を変化させることにより、他の熱可塑性樹脂に自由に最適添加量添加することで難燃性を付与することができるが、5000 ppm未満では期待する効果が出ないので好ましくない。

【0021】

本発明に供せられる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、メタクリル酸・スチレン共重合樹脂、メタクリル樹脂、ブタジエン・スチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂またはそれらのアロイ樹脂などが例示される。また、エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック等のジグリシジルエーテル化合物、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のテトラグリシジル化合物のような公知なエポキシ樹脂を単独または混合して使用することができる。また、硬化剤としては有機酸無水物、ポリアミン系化合物、フェノール系化合物など通常使用されるものが例示される。特に好ましい熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル、ポリアリルアリレート、エポキシ

樹脂、ポリエステルエーテル、ポリアミド樹脂等である。

【0022】

前記、特にポリエステル系樹脂としては、テレフタル酸または1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、少なくとも一種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを好ましい対象として挙げられる。なお、テレフタル酸成分、またはナフタレンジカルボン酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエステルであってもよく、および／またはグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコールもしくは他のジオール成分で置き換えたポリエステルであってもよい。

【0023】

ポリエステル系樹脂を構成する前記以外のジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられるが、本発明においては、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0024】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0025】

また、ポリエステル系樹脂を構成するグリコール成分としてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグ

リコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0026】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0027】

また、ポリエステル樹脂を構成するヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサancarボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

本発明においては、その繰り返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレンナフタレートであることが特に好ましい。

【0028】

かかるポリエステルを得る方法としては、特別な重合条件を採用する必要はなく、ジカルボン酸及び/またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとの反応生成物を重縮合して、ポリエステルにする際に採用される任意の方法で合成することができる。また、前記リン化合物はポリエステルの製造時に添加されるが、その添加時期は、エステル化工程初期から、初期縮合後期までの任意の段階で添加できる。

また、これら熱可塑性樹脂中には少量の他の任意の重合体や酸化防止剤、制電剤、染色改良剤、染料、顔料、艶消し剤、微細孔形成剤、抗菌剤、その他の添加剤が含有されていても良い。

【0029】

さらに本発明において、ポリエステルの重合触媒は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、ジルコニウム化合物、マンガン化合物、ナトリウム化合物、リチウム化合物、カリウム化合物、アルミニウム化合物など従来公知の任意のものを使用できるが、黒ずみを抑制するために、ゲルマニウム、アルミニウムなどの触媒を用いることが好ましい。

【0030】

さらに本発明において、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐候性付与剤から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含有した場合にさらに耐着色性に優れた熱可塑性樹脂が得られる。

たとえば、具体的に併用する添加剤としては、ヒンダードアミンの場合、ポリ〔(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕 (チバガイギー社商品名でキマソープ944LD)、コハク酸ジメチル-1-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物 (チバガイギー社商品名でチヌビン622LD)、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-tert-ブチルマロン酸ビス (1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) (チバガイギー社商品名でチヌビン144) などがある。

含窒素ヒンダードフェノールでは、1,3,5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル) イソシアヌル酸 (日本サイアナミド社商品名サイアノックス1790) あるいは、1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌル酸 (チバガイギー社商品名でIR3114) などがある。

【0031】

金属塩ヒンダードフェノールでは、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルモノエチルホスホネートのカルシウム (IR1425WL)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルモノエチルホスホネートのニッケル (チバガイギー社商品名でイルガスターブ2002)、あるいは、同上化合物のマグネシウム塩などがある。

フェノール系では、4-*t*-ブチルカテコール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ) ベンゼン (チバガイギー社商品名でIR1330)、ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバガイギー社商品名でIR1010) などがある。

【0032】

ヒンダードフェノール系では、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (スミライザーBHT)、*n*-オクタデシル-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6- (3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート、1, 3, 5-トリス (4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、テトラキス [メチレン-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] -メタン (スミライザーBP-101)、3, 9-ビス [2-3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどがある。

。

【0033】

硫黄系安定剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート (DLTDP)、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート (DSTDP)、ペンタエリスリトール-テトラキス (β -ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどがある。

これら添加剤の配合量としては、上記マスターバッチ用熱可塑性樹脂を所定量混合した高分子重合体100重量部に対して、これらの添加剤から選ばれた少なくとも1種を、0.001重量部以上10重量部以下、好ましくは0.01重量部以上1重量部以下配合し、耐着色性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

かかる熱可塑性樹脂組成物に上記添加剤を含有させる方法としては、任意の時期、方法を選択できる。例えば、添加の時期としては、以下の工程での添加が可能である。できるだけ早い段階での添加が熱劣化を抑制する上で好ましいが、最も着色の起こり易い(III)での添加が特に好ましい。

(I)前記の一般式(1)で示される有機リン系化合物の合成工程

(II)前記の有機リン系化合物を熱可塑性樹脂組成物に混合しマスターバッチ熱可塑性樹脂組成物を得る工程

(III)前記の有機リン系化合物を、一般式(2)で示される有機リン系化合物へ誘導する工程

(IV)有機リン系化合物の誘導体を熱可塑性樹脂組成物に含有もしくは共重合しマスターバッチ熱可塑性樹脂組成物を得る工程

(V)上記(I)~(IV)で得られたマスターバッチ熱可塑性樹脂組成物を混合し、難燃性、透明性、耐着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物を得る工程

【実施例】

【0034】

本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。なお、各例中「部」「%」はいずれも重量基準である。また各評価値は以下の方法により測定した値である。

1) 固有粘度: フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶液 (重量比 (3

／2)、30℃で測定した。

2) カラー値: ポリエステルチップをハンター色差計にて測定した。L値は大きくなるほど白色味の強いこと、b値は大きくなるほど黄色味の強いことを示す。

3) 難燃性: 消防安第65号に準拠して限界酸素指数(LOI)で評価した。また、JISL-1091D法に準じて評価した。接炎回数3回以上で合格である。

4) 透明性: 得られた樹脂をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解して、10g/100mlの溶液として、日本電色工業株式会社濁度計NDH2000を用いて室温で測定した。測定方法は、JIS規格JIS-K7105により、セル長1cmのセルを用いて、溶液の拡散透過光(DF)と全光線透過光(TT9)を測定し、下記計算式より、Haze(%)を求めた。

$$\text{Haze}(\%) = (\text{DF}/\text{TT}) \times 100$$

【0035】

参考例1

(有機リン系組成物の合成)

純度95%の粗オルソフェニルフェノール(OPP)1000部にトルエン4.9部を添加して室温で約1時間攪拌し、上澄み液を除去した。次いで、オルソフェニルフェノール1000部と三塩化リン1009部を、モル比1:1.25の割合で反応釜に添加し、室温で1時間混合後、5時間かけて150℃まで昇温させると塩化水素が発生した。これに塩化亜鉛5.9部を添加し、200℃で4時間反応させて、6-クロロ(6H)-ジベンゾー(c, e)(1, 2)-オキサホスホリン(DOP-X)を得た。

得られたDOP-Xにトルエン500部を添加して室温で約1時間攪拌し、上澄み液を除去して、DOP-Xの精製を行った。

さらに、これにオルソフェニルフェノールとのモル比で1:1となるように水77部を添加し、またトルエン1000部を添加して加水分解を還流状態下に行うとともに、発生する塩化水素ガスを除去した。

次いで50~60℃の温水1000部を添加し、攪拌した後、水層を分離し、さらに水500部で水洗浄を3回行った。その後、油層中の水分を共沸脱水した後、活性炭処理を行い、次いで、これに水2000部を添加し溶解して冷却した後に、固形物を取り出し、さらに水1000部で洗浄した。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して粉末状の6-オキソ(6H)-ジベンゾー(c, e)(1, 2)-オキサホスホリン(DOP)を得た。なお、ろ液からもさらにDOPを回収できた。

DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量は、原子吸光分析およびイオンクロマト測定法により測定した。不純物の有機化合物の含有量は、NMR分析、IR分析により定量した。嵩密度は、試験管に計量した1gの微粉末DOPをいれて、その時の容積を読み取った。

この結果、DOP組成物の亜鉛金属含有量は20ppm、形状は微粉末状で、嵩密度は1.8cm³/gであった。

次にこのDOPをイタコン酸と反応させて、末端がカルボキシル基の有機リン系化合物誘導体(GHM: 亜鉛金属含有量は7ppm)を合成し、これを以下の共重合に供した。

【0036】

実施例1-1-1~4、1-2-1~4

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸832部、上記参考例1で得られたリン化合物誘導体(GHM)1000部(50%エチレングリコール溶液/ポリマーに対してリン含有量30000ppm)と184部のエチレングリコールを仕込み、さらに三酸化アンチモンを0.62部、トリエチルアミン3.26部を加えて245度、ゲージ圧2.5kg/cm²でエステル化に生成する水を逐次除去しながら2時間エステル化反応を行った。続いて1時間で系の温度を275℃まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて0.1mmHgとし、この条件下で3時間縮重合を行った。得られたリン含量30000ppmのポリマーの固有粘度は0.68、カラー値は、L=33、b=11であった。得られたポリマーをマスターバッチとして表1に示す各種ポリエステル樹脂に従来の方法で熔融混合し、リン含量6000ppmのポリエステルを得た(表1参照)。

一方、通常のポリエステルにDOPが30000ppmとなるように混合してマスターバッチを得、これを各種ポリエステル樹脂に従来の方法で熔融混合し、リン含量6000ppmのポリエステルを得た(表1参照)。

【0037】

実施例 2-1-1~4、2-2-1~4

テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール70重量部に対して、チタンテトラブトキシドを加え(酸成分に対してチタン原子として50ppm)、さらにGHMを添加し常圧にて150℃で攪拌を開始し、温度を200℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。180分経過後、45分を要して温度を200℃から250℃まで昇温しつつ、反応系の圧力を徐々に下げて13.3Paとしてさらに250℃、13.3Paで重縮合反応を行い、リン含量30000ppm、固有粘度が0.85、カラー値が、L=60、b=18のポリブチレンテレフタレートを得た。得られたポリマーをマスターバッチとしてPBT樹脂に従来の方法で熔融混合し、リン含量6000ppmのPBTを得た。

また、通常のPBTにDOPが30000ppmとなるように混合してマスターバッチを得、これを各種ポリエステル樹脂に従来の方法で熔融混合し、リン含量6000ppmのポリエステルを得た(表1参照)。

【0038】

実施例 3-1-1~4、3-2-1~4

テレフタル酸ジメチルと1,3-プロパンジオールを1:2のモル比で仕込み、理論ポリマー量の0.1wt%に相当する酢酸カルシウムと酢酸コバルトの混合物(9:1)を加え、続いてGHMを添加し徐々に昇温し240℃でエステル交換反応を完結させた。得られたエステル交換物にチタンテトラブトキシドを理論ポリマー量の0.1wt%添加し、270℃で2時間反応させた。得られたポリマーの極限粘度は1.6、カラー値は、L=61、b=16、リン含量は30000ppmであった。得られたポリマーをマスターバッチとしてPTT樹脂に従来の方法で熔融混合し、リン含量6000ppmのPTTを得た。

一方、通常のPTTにDOPが30000ppmとなるように混合してマスターバッチを得、これを各種ポリエステル樹脂に従来の方法で熔融混合し、リン含量6000ppmのポリエステルを得た(表1参照)。

【0039】

実施例 4-1-1~4

実施例1記載の方法において、三酸化アンチモンの代わりに二酸化ゲルマニウム(酸成分に対してゲルマニウム原子として200ppm)を触媒として用いた以外は、実施例1と同様に重合を行った。得られたリン含量30000ppmのポリマーの固有粘度は0.66、カラー値は、L=57、b=22であった。得られたポリマーをマスターバッチとして各種ポリエステル樹脂に従来の方法で熔融混合し、リン含量6000ppmのポリエステルを得た(表1参照)。

【0040】

【表 1】

熱可塑性樹脂	実施例 1-1		実施例 1-2		実施例 2-1		実施例 2-2		実施例 3-1		実施例 3-2		実施例 4-1	
	PET		PET		PBT		PBT		PTT		PTT		PET	
マスターバッチ	OP添加方式 共重合方式	リン含量	30000		30000		30000		30000		30000		30000	
		極限粘度	0.68	0.65	0.85	0.75	0.85	0.75	1.6	1.3	1.6	1.3	0.66	0.66
		L値	68	33	69	60	69	60	67	61	67	61	42	42
		b値	3.5	11	4.2	18	4.2	18	7.5	16	7.5	16	16	16
ベースレジン	PET	リン含量	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
		LOI	28	28	29	29	29	29	29	29	29	29	28	28
		Haze(%)	5.4	1.1	6.6	1.6	6.6	1.6	4.2	1.4	4.2	1.4	0.9	0.9
	PBT	リン含量	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
		LOI	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		Haze(%)	4.3	1.5	7.1	1.1	7.1	1.1	6.2	1.8	6.2	1.8	1.1	1.1
	PTT	リン含量	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
		LOI	29	29	31	30	31	30	29	30	29	30	29	29
		Haze(%)	6.1	1.2	8.4	1.2	8.4	1.2	6.6	1.6	6.6	1.6	1.2	1.2
	PLA	リン含量	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
		LOI	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	30	30
		Haze(%)	8.5	2	7	2.5	7	2.5	7.4	0.9	7.4	0.9	1.8	1.8

【0041】

参考例 2

上記実施例 1～4 で得られたマスターバッチ用熱可塑性組成物に添加剤を添加した場合について、表 2 にその効果を示す。DOP 添加方式（実施例 1～4-1）の場合、ベース

レジンとDOPの混合時に、共重合方式（実施例1～3-2）の場合、GHM合成時に添加剤を添加したものである。なお、添加量はマスターバッチ用樹脂に対して、0.1%となるようにした。

【0042】

【表2】

			実施例1-1		実施例1-2		実施例2-1		実施例2-2		実施例3-1		実施例3-2		実施例4-1			
熱可塑性樹脂			PET			PBT			PTT			PET						
DOP添加方式			30000		30000		30000		30000		30000		30000		30000			
共重合方式			リン含量		30000		30000		30000		30000		30000		30000			
添加剤			極限粘度		0.67		0.65		0.85		0.75		1.5		1.3		0.66	
A			添加量(%)		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	
			L値		66		49		68		56		67		60		57	
			b値		2.3		9.4		3.8		10		5.3		11		22	
B			添加量(%)		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	
			L値		65		45		67		58		68		59		59	
			b値		3.2		9.5		4.2		14		5.9		15		17	
C			添加量(%)		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	
			L値		69		46		66		61		65		59		56	
			b値		2.1		10.7		2.9		16		7.2		14		20	
D			添加量(%)		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	
			L値		63		44		66		56		64		56		60	
			b値		2.3		8.7		3.1		15		6.1		13		24	
アスターバッチ																		

【0043】

なお、表2における添加剤は以下のとおりである。

A: 4-*t*-ブチルカテコール

B: 1, 3, 5-トリス (4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌル酸 (日本サイアナミド (株) 製: 商品名サイアノックス 1790)

C: 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルーモノ-エチルーホスホネートのカルシウム (IR 1425WL)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルーモノ-エチルーホスホネートのニッケル (チバガイギー (株) 製: 商品名でイルガスタープ 2002)

D: 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシル) ベンゼン (チバガイギー (株) 製: 商品名で IR 1330)

【産業上の利用可能性】

【0044】

以上、かかる構成よりなる本発明マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、種々の熱可塑性樹脂に用いることができ、得られた熱可塑性樹脂組成物を押出成形、射出成形等により、衣料用繊維や、産業資材用繊維、フィルム、エンジニアリングプラスチック等に利用することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】高濃度のリン含有量のマスターバッチ用熱可塑性樹脂を得ること、およびそれを熱可塑性樹脂に均一混合し、難燃性、透明性、着色防止を可能とし色調の良好な熱可塑性樹脂を提供すること

【解決手段】6-オキソー(6H)-ジベンゾー(c, e)(1, 2)-オキサホスホリンまたはその誘導体である有機リン系化合物に対し、二価金属量として、 $1 \leq \text{二価金属量} \leq 250 \text{ ppm}$ の範囲の二価金属化合物を含有してなる有機リン系組成物から得られ、リン含量として5000 ppm以上を含有する熱可塑性樹脂であることを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】なし

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成16年 9月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-410547
【承継人】
【識別番号】 000214250
【氏名又は名称】 ナガセケムテックス株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100092266
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 崇生
【電話番号】 06-6838-0505
【選任した代理人】
【識別番号】 100104422
【弁理士】
【氏名又は名称】 梶崎 弘一
【電話番号】 06-6838-0505
【選任した代理人】
【識別番号】 100105717
【弁理士】
【氏名又は名称】 尾崎 雄三
【電話番号】 06-6838-0505
【選任した代理人】
【識別番号】 100104101
【弁理士】
【氏名又は名称】 谷口 俊彦
【電話番号】 06-6838-0505
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074403
【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-410547
受付番号	50401481616
書類名	出願人名義変更届
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 16 年 10 月 6 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	000214250
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 17 号
【氏名又は名称】	ナガセケムテックス株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】	100092266
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 番 20 号 第 1 スエヒロビル ユニ阿斯国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 崇生

【選任した代理人】

【識別番号】	100104422
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 番 20 号 第 1 スエヒロビル ユニ阿斯国際特許事務所
【氏名又は名称】	梶崎 弘一

【選任した代理人】

【識別番号】	100105717
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 番 20 号 第 1 スエヒロビル ユニ阿斯国際特許事務所
【氏名又は名称】	尾崎 雄三

【選任した代理人】

【識別番号】	100104101
【住所又は居所】	大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 番 20 号 第 1 スエヒロビル ユニ阿斯国際特許事務所
【氏名又は名称】	谷口 俊彦

特願 2 0 0 3 - 4 1 0 5 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
氏 名	東洋紡績株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 1 0 5 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 4 2 5 0]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 5 月 3 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号

氏 名

ナガセケムテックス株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018266

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-410547
Filing date: 09 December 2003 (09.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.